

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03196839 A**

(43) Date of publication of application: **28.08.91**

(51) Int. Cl

B01J 23/40
C01B 3/32

(21) Application number: **01336424**

(71) Applicant: **MITSUBISHI HEAVY IND LTD**

(22) Date of filing: **27.12.89**

(72) Inventor: **MORIGA TAKUYA**
IMAI TETSUYA

**(54) PRODUCTION OF METHANOL REFORMING
CATALYST**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a catalyst increasing the rate of heat transfer of a reactor and enabling efficient production of hydrogen-contg. gas from methanol by forming an alumina coating film on a catalyst carrier made of a metal and supporting Pt and/or Pd on the alumina coating film.

CONSTITUTION: A catalyst carrier made of a metal such as Fe, Cu or Al is coated with an alumina coating film of about 0.01-0.5mm thickness and Pt and/or Pd is supported on the alumina coating film to obtain a catalyst for reforming of methanol or a methanol-water mixture into hydrogen-contg. gas. When the catalyst having superior heat transferring function is used, hydrogen- contg. gas is efficiently produced from methanol.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑫公開特許公報(A)

平3-196839

⑬Int. Cl. 5

B 01 J 23/40
C 01 B 3/32

識別記号

庁内整理番号

M 8017-4G
A 9041-4G

⑭公開 平成3年(1991)8月28日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮発明の名称 メタノール改質触媒の製造方法

⑯特 願 平1-336424

⑰出 願 平1(1989)12月27日

⑮発明者 森賀 隆也 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内

⑮発明者 今井 哲也 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内

⑯出願人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

⑰代理 人 弁理士 内田 明 外2名

明細書

1. 発明の名称

メタノール改質触媒の製造方法

2. 特許請求の範囲

アルミナ皮膜が形成された金属製触媒担体上に、白金及び/又はパラジウムを担持させることを特徴とするメタノール改質触媒の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はメタノール改質触媒の製造方法に関し、更に詳しくはメタノール又はメタノールと水の混合物を水素含有ガスに改質する触媒の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

従来のメタノールを改質する触媒としては、アルミナなどの担体に白金などの白金属元素又は銅、ニッケル、クロム、亜鉛などの半金属元素及びその酸化物などを担持した触媒が提案されている。又、上述した金属担持法による触媒とは別に沈殿法による調製法があり、この方法

で調製される触媒の代表例としては、亜鉛、クロムさらには銅を含有してなるメタノールの改質触媒がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

従来、エンジン、ガスタービンなどの排ガスの頭熱を熱源として利用し、メタノール又はメタノールと水の混合物を原料として分解又は水蒸気改質反応を行わせる場合、排ガス温度は周知のごとく200℃から700℃程度まで変化するため、幅広い温度範囲にわたって内燃機関に搭載できる程度の少量の触媒で改質でき、かつ例えば、上記の700℃程度の高温下におかれても、改質性能を劣化しない改質方法並びに安定した触媒が必要である。

従来のメタノールを改質する触媒は、先に述べた金属担持法や沈殿法によって調製される触媒が提案されているが、これらの触媒は低温活性に乏しく、熱的劣化を起こしやすいなど現在のところ多くの問題点を残している。

また反応器としてはシェル・アンド・チュー

ブ型の熱交換器型式となっており、チューブ内に触媒を充填し、原料のメタノール蒸気又はメタノールと水の混合蒸気は触媒との接触反応により水素含有ガスに改質される。この改質反応は大きな吸熱反応であり、必要な反応熱はシェル側の熱媒から供給されるが、伝熱速度があまり大きくないため、触媒層内の温度が反応熱により低くなり、反応速度を大きくすることが難しいという問題がある。

〔課題を解決するための手段〕

そこで本発明者らは反応器の伝熱速度を大きくすることを目的としてメタノール改質触媒の担体として金属を用いることにより上記目的が達成できることを見いだし、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明はアルミナ皮膜が形成された金属製触媒担体上に、白金及び／又はパラジウムを担持させることを特徴とするメタノール改質触媒の製造方法である。

そして、上記構成における金属製触媒担体と

は伝熱性を考慮するとできるだけ薄い方が好ましいが触媒としての機能を考えると有効な厚み範囲があり、種々検討した結果、厚さ0.01～0.5mmの範囲が適していることが判った。

本発明において、さらにこのアルミナ皮膜上に、白金及び／又はパラジウムが担持されている。担持の方法としては、白金及び／又はパラジウムの塩化物又は白金のアンミン醋酸水溶液中に上記方法で得たアルミナ皮膜が形成された金属製触媒担体を浸漬し、乾燥、焼成することにより得ることができる。

なお、本発明でいう水素含有ガスとは水素を50%以上、一酸化炭素を35%以下、二酸化炭素を25%以下含有するガスである。また、本発明のメタノール改質触媒を用いてのメタノール改質方法における反応条件は以下のようである。

反応温度：200～700℃、特に好ましくは300～600℃

反応圧力：0～30kg/cm²G、特に好まし

して反応管自体を使用することを好ましい態様とするものである。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明において、金属製触媒担体とはアルミナ皮膜が形成されやすいように表面処理された触媒担体機能を有する金属（例えば鉄、銅、アルミニウム、亜鉛、コバルト、ニッケル又はこれらの合金）をさす。例えば、表面にアルミナのウイスカーレを生成させたもの（特開昭57-71878号公報参照）などである。

また本発明において、アルミナ皮膜はガンマ型の結晶形態をもち、高い比表面積と耐熱性を有するものであり、触媒を高分散で担持するための担体として好ましいものである。

また、本発明において、このアルミナ皮膜が金属製触媒担体上に0.01～0.5mmの厚さに被覆される。皮膜の形成方法としては、ガンマ型のアルミナを湿式ボールミルなどで微細化スラリーとし、該スラリーを浸漬法により塗布し、乾燥、焼成する方法が用いられる。皮膜の厚さ

は0～15kg/cm²G

メタノール1モルに対する水の供給モル比：10以下、特に好ましくは3以下

また、白金及び／又はパラジウムの含有量はアルミナ100重量部に対して0.1～20重量部、好ましくは0.5～5重量部である。

以下実施例により本発明を具体的に説明する。

〔実施例1〕

15mm×70mm×0.5mmの金属製触媒担体の全外表面に、ガンマ型のアルミナスラリーを平均厚み0.1mmに浸漬、塗布した後、乾燥して900℃で3時間焼成した。

次いで、ジニトロジアンミン白金（II）硝酸酸性溶液 [化学式 Pt(NH₃)₂(NO₃)₂] に浸漬し乾燥後550℃で3時間焼成して、1wt%の白金が担持された触媒1を調製した。

〔実施例2〕

ジニトロジアンミン白金（II）の替りに塩化パラジウムの水溶液を用いた以外は実施例1と同じ方法でパラジウム2wt%を担持した触媒2

を調製した。

〔実施例3〕

塩化パラジウムの替りに、塩化白金と塩化パラジウムの混合水溶液を用いた以外は実施例1と同じ方法で、白金1wt%、パラジウム1wt%を担持した触媒3を調製した。

〔実施例4〕

外径10.5mm、長さ100mm、触媒外表面積33cm²の金属製触媒担体の管外壁に上記実施例1と同様にして触媒4を調製した。

〔触媒の活性評価〕

実施例1、2、3により調製した触媒1、2、3を石英ガラス製の反応器に充填して200～400℃で水素3%（窒素バランス）ガスで還元処理を行った後、第1表に示す条件で触媒活性評価を行った。その結果を第2表に示す。第2表から明らかなように水素と一酸化炭素がほぼ理論量得られ、選択性がよいことがわかった。

第1表

触媒外表面積	70 cm ²	
反応圧力	大気圧	
反応温度	350～450℃	
反応器供給原料	触媒1.3	メタノール10[cc/H]、水10[cc/H]
	触媒2	メタノール10[cc/H]

第2表

触媒	反応温度(℃)	1			2			3		
		350	450	350	450	350	450	350	450	350
メタノール転化率[%]	85	96	84	95	98	95	98	96	98	98
改質ガス組成[%]	H ₂	66.5	66	67	64	64	64	66	64	64
	CO	33	33	33	31	31	31	33	31	31
	CH ₄	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	CO ₂	0.5	1	1	1	1	1	1	1	1

* 改質ガス組成はH₂、CO、CH₄、CO₂を除いた組成である。

実施例4で調製した触媒4を反応管として、反応管の内側を熱媒で加熱することにより昇温し、熱媒温度を200～400℃にし、反応管外表面に水素3%（窒素バランス）ガスを供給して、還元処理を行った後、熱媒を昇温し、熱媒温度を450℃に一定にした後、反応管外表面に450℃のメタノール蒸気を8g/hの流量で供給した結果、メタノール反応率は99%であった。

一方、同じ触媒外表面積になるように、従来のペレット型触媒を二重管の外側に充填し、内側に熱媒を通すような反応管として同じように反応させた結果、メタノール反応率は86%以下であった。つまり本発明による反応管は伝熱速度が大きいため、メタノール反応率が大きいことがわかった。

〔発明の効果〕

以上の実施例からも明らかなように、本発明による伝熱機能の優れた触媒を用いることにより、メタノール改質反応において、メタノール

又は水の混合物から水素を含有するガスが効率
よく製造されることがわかった。

代理人 内田 明

代理人 萩原 亮一

代理人 安西 鶴夫